

Abstratct of Korean Patent Laid-Open No. 2000-18897

(Laid-open date: April 6, 2000)

There is disclosed a method for coating a thin layer of hydroxyapatite. The
5 method of the present invention comprises the steps of: adding a certain amount
of Ca compound to hydroxyapatite; placing the Ca compound added
hydroxyapatite and a substrate to be coated with the hydroxyapatite thereon in a
chamber equipped with a electron gun and a ion gun; making the chamber
vacuous; emitting ion beam on the substrate by the ion gun to remove the oxide
10 film on the surface of substrate; and emitting electron beam on the hydroxyapatite
to evaporate and deposit it on the surface of substrate. The composite fabricated
by this method has a larger adhesive strength between the hydroxyapatite
coating and the base layer than that of the prior art. The method can also adjust
the ratio of Ca/P to control the dissolution rate of the composite in a human body
15 and thus to enhance the compatibility of the composite.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶ A61F 2/00	(11) 공개번호 특2000-0018897 (43) 공개일자 2000년04월06일
(21) 출원번호 10-1998-0036733	
(22) 출원일자 1998년09월07일	
(71) 출원인 재단법인 산재의료관리원 김정규 서울특별시 영등포구 영등포동 2가 94-267	
(72) 발명자 이인섭 서울특별시 강남구 삼성동 흥실아파트 6동 608호 송점식 인천광역시 남동구 만수1동 1005번지 주공아파트 805동 1406호 최재만 서울특별시 관악구 봉천1동 670-79 103호 김현이 서울특별시 서초구 방배동 대우아파트 1동 308호	
(74) 대리인 권석희, 이영필, 이상용	

설명문 : 있을

(54) 수산화아파타이트 박막 코팅방법 및 그 박막이 형성된 복합체

요약

개시된 수산화아파타이트 박막 코팅방법은, 수산화아파타이트에 소정량의 Ca계 화합물을 첨가하는 첨가 단계와; 전자총 및 이온총이 구비된 햄버내에 Ca계 화합물이 첨가된 수산화아파타이트 및 그 수산화아파타이트가 코팅될 재료를 각각 설치하는 준비단계와; 햄버내를 진공화시키는 진공화단계와; 이온총으로 재료 표면에 이온을 주사하여 그 재료 표면총의 산화막을 제거하는 이온총 주사단계; 및, 전자총으로 수산화아파타이트에 전자빔을 주사하여, 그 수산화아파타이트가 증발되면서 재료 표면에 증착되도록 하는 증착단계;를 포함한다. 이와 같은 방법에 의해 제조된 복합체는, 수산화아파타이트 박막 코팅층과 베이스 재료간의 밀착력이 종래에 비해 증가하게 되며, 또한 박막의 Ca/P비를 조절하여 인체내에서 재료의 용해속도를 조절할 수 있어, 그 생체적합성을 개선할 수 있다.

대표도

도 1

형세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 수산화아파타이트 박막 코팅방법을 수행하기 위한 진공 햄버 구조를 개략적으로 도시한 도면,

도 2는 본 발명의 수산화아파타이트 박막 코팅방법에 의해 형성된 코팅층과 베이스 재료간의 밀착력 측정 결과를 나타낸 그래프,

도 3a는 종래의 플라스마 스프레이법에 의해 형성된 코팅층의 전자현미경 사진,

도 3b는 본 발명의 수산화아파타이트 박막 코팅방법에 의해 형성된 코팅층의 전자현미경 사진,

도 4는 본 발명의 수산화아파타이트 박막 코팅방법에 의해 형성된 코팅층의 Ca/P비 측정 결과를 나타낸 그래프,

도 5는 본 발명의 수산화아파타이트 박막 코팅방법에 의해 형성된 코팅층의 용해도 측정 결과를 나타낸 그래프.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 >

10...전자총	20...이온총
30...베이스 재료(Ti-6Al-4V)	40...로테이터
50...햄버	60...수산화아파타이트 증기

70...이온빔

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 세라믹스 재료의 하나로서 경조직 생체재료로 사용되는 수산화아파타이트 [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; hydroxyapatite; HA]를 베이스 재료 표면에 코팅하기 위한 수산화아파타이트 박막 코팅방법 및 그 박막이 형성된 복합체에 관한 것이다.

최근 뼈나 관절과 같은 신체 경조직을 대체할 수 있는 인공생체재료로서 칼슘 포스페이트(calcium phosphate)의 일종인 수산화아파타이트가 각광을 받고 있다. 이 수산화아파타이트는 인체내의 뼈를 구성하는 무기질 성분과 화학적, 결정학적으로 동일한 물질로서, 이를 인체내의 뼈에 이식하면 주변세포들과 잘 어울리고 접합부위의 뼈와 직접적이고 빠른 화학적 결합을 이루는 생체활성의 특성을 지니고 있다. 그러나 이 수산화아파타이트는 뼈에 비해 경도가 너무 높고, 파괴인성이 낮은 등의 열악한 특성도 지니고 있기 때문에, 비교적 큰 하중이 걸리지 않는 것속뼈 같은 정도에 그 응용이 제한되고 있다. 하기의 표 1은 상기 수산화아파타이트 소결체와 뼈와의 물리적 특성을 비교하여 나타낸 것이다.

[표 1]

구분	뼈	수산화아파타이트 소결체
밀도(g/cm^3)	1.5~2.2	3.156
압축강도(MPa)	140~300	270~900
굽힘강도(MPa)	100~200	80~250
인장강도(MPa)	20~114	90~120
탄성계수(GPa)	10~22	35~120
파괴인성($\text{MPam}^{1/2}$)	2.2~4.6	0.7~1.2
비커스 경도(GPa)	0.4~0.7	3.0~7.0

한편, 티타늄(Ti)과 그 합금들도 다른 금속(316L 스테인레스스틸, Co-Cr합금)들과 비교하여 물리적 성질이 인체 뼈와 흡사하고 기계적 강도도 뛰어나 임플란트(implant) 재료로서 많이 사용되고 있다. 그러나 상기 티타늄 합금과 같은 금속성 재료는 상기한 수산화아파타이트와 같은 세라믹 재료에 비해 생체친화성이 떨어지며, 인체 내에서 장시간 있게 되면 금속 이온의 용해가 진행되어 그로 인한 체내 무기물질의 생성이 초래되는 등의 문제가 생길 수 있다.

따라서 최근에는 상기한 티타늄 합금 임플란트에 수산화아파타이트를 코팅함으로써 양쪽 재료의 장점을 결합한 즉, 기계적 강도도 우수하고 생체 친화성도 우수한 생체 경조직용 재료를 얻으려는 시도가 진행되고 있다. 이를 위해 현재 진행되고 있는 대표적인 코팅방법으로는 플라스마 스프레이법(plasma spraying)과, 이온빔 증착법(iion beam deposition)등이 제안되고 있다.

이중 상기 플라스마 스프레이법은 비교적 고용점을 가지는 세라믹 재료 코팅에 주로 사용되는 방법으로, 플라스마 플레임(flame)으로 수산화아파타이트 분말을 녹여서 증착 대상물에 분사하게 된다. 이는 코팅공정이 비교적 간편하고 한번에 다량의 코팅작업을 수행할 수 있는 이점이 있으나, 수산화아파타이트 분말이 코팅공정 동안 고온에 노출됨에 따라 조직이 불균일해지는 단점이 있다. 이로 인해 인체 내에서 사용될 경우 코팅층의 퇴화되고 조직이 다공질화 되거나 또는 균열이 발생될 수 있는 등의 문제점을 가지고 있다. 그리고 이 방법으로 코팅처리된 수산화아파타이트와 임플란트 사이의 밀착력은 6.7±1.5MPa정도에 불과하여, 정형외과나 치과 분야에서 요구되는 강하고 치밀한 수산화아파타이트 코팅층 생성에는 적합치 않다.

한편 상기 이온빔 증착법을 이용하여 수산화아파타이트 코팅층을 형성한 경우, 상기한 플라스마 스프레이법에 비해서 밀착력이 8~45MPa 정도까지 증가하기는 하지만 이 또한 실제 인체 내에 사용하기에는 다소 미흡한 수준이다.

뿐만 아니라, 인체내에서 수산화아파타이트의 용해도 즉, 안정적으로 존재할 수 있는 수명을 결정하는데는 코팅층 내의 Ca/P비가 영향을 미치는데, 상기와 같은 종래의 방법에서는 수산화아파타이트 코팅층의 Ca/P비를 능동적으로 조절할 수 없는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기의 점을 감안하여 창출된 것으로서, 베이스 재료와의 밀착력이 강화되고, 인체 내에서 보다 안정적으로 존재할 수 있는 수산화아파타이트 코팅층을 형성시키기 위한 수산화아파타이트 박막 코팅방법 및 그 박막이 형성된 복합체를 제공하는데 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 수산화아파타이트 박막 코팅방법은, 수산화아파타이트에 소정량의 Ca계 화합물을 첨가하는 첨가단계; 전자총 및 이온총이 구비된 행버내에 상기 수산화아파타이트 및

그 수산화아파타이트가 코팅될 재료를 각각 설치하는 준비단계; 상기 햄버내를 진공화시키는 진공화단계; 상기 이온총으로 상기 재료 표면에 이온을 주사하여 그 재료 표면총의 산화막을 제거하는 이온총 주사단계; 및, 상기 전자총으로 상기 수산화아파타이트에 전자빔을 주사하여, 그 수산화아파타이트가 증발되면서 상기 재료 표면에 증착되도록 하는 증착단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

또한 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 베이스재료 위에 수산화아파타이트 박막이 코팅되어 형성된 복합체에 있어서, 상기 수산화아파타이트 박막에는 소정량의 Ca계 화합물이 첨가되어 이루어진 것을 특징으로 한다.

이하 참조된 도면을 참조하면서, 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

본 발명의 수산화아파타이트 박막 코팅방법에서는, 먼저 도 1에 도시된 바와 같이 전자총(10)이 장착되고 내부의 진공화가 가능한 햄버(50)를 마련하고, 그 안에 수산화아파타이트(미도시: 전자총 내부에 장착됨) 및 그 수산화아파타이트 박막을 코팅시키고자 하는 베이스 재료로서 예컨대 티타늄 함금인 Ti-6Al-4V(30)를 각각 설치한다. 여기서 상기 수산화아파타이트에는 Ca계 화합물을 소정량 미리 첨가하여 둔다. 이 Ca계 화합물로는 예컨대 CaO, CaF₂, CaCO₃, CaCl₂ 중 선택할 수 있는데 본 실시예에서는 CaO(칼시아)를 첨가하였다. 이는 수산화아파타이트의 인체내에서의 용해도 즉, 수명에 영향을 주는 Ca/P비를 조절하기 위한 것으로서, 이 CaO의 첨가량에 따라 코팅완료후 수산화아파타이트 박막층의 Ca/P비가 변하게 된다. 따라서 이와 같이 Ca/P비를 조절할 수 있다면, 이를 들어 수산화아파타이트가 빨리 용해되기를 바라는 부위와, 반대로 오래 용해되지 않고 남아있기를 바라는 부위에 따라 Ca/P비를 적절히 선택할 수 있는 것이다. 본 발명에서는 이와 같이 코팅완료후 Ca/P비가 조절됨을 보이기 위해 CaO 12.5wt%를 첨가한 수산화아파타이트와, 25wt%를 첨가한 수산화아파타이트를 각각 코팅재로서 테스트해 보았다. 한편, 상기 햄버(50)내에 상기 전자총(10)과는 별도로 아르곤(Ar)과 같은 불활성가스를 사용하는 이온총(20)을 설치한다. 이 이온총(20)은, 상기 전자총(10) 작동 전에 상기 Ti-6Al-4V(30) 표면에 이온을 주사하여 그 표면 산화층을 제거하기 위해 설치된다. 물론 이 이온총(20)이 없이도 수산화아파타이트의 코팅을 수행할 수는 있으나, 이를 사용하게 되면 베이스 재료와 코팅층 사이에 혼합층이 형성되어 밀착력이 더 향상되는 효과가 있어 유리하다. 참조부호 40은 베이스 재료인 Ti-6Al-4V(30)를 지지하여 회전시키기 위한 로터이터를 나타낸다.

이와 같이 전자총(10)과 이온총(20) 등이 구비된 햄버(50)내에 Ti-6Al-4V(30)와 수산화아파타이트가 각각 준비되면, 그 햄버 내부를 약 10⁻⁷ Torr 수준의 고진공 상태로 만든다. 그리고 이어서 상술한 바와 같이 이온총(20)으로 상기 Ti-6Al-4V(30) 표면에 소정 시간동안 이온을 주사하여 표면 산화층을 제거한다. 다음으로 상기 전자총(10)을 가동하여 수산화아파타이트에 전자빔을 주사함으로써 그 수산화아파타이트를 증발시킨다. 이와 같이 증발된 수산화아파타이트 증기(60)는 햄버(50)내의 진공 공간을 비행하여 상기 Ti-6Al-4V(30)의 표면에 달라붙음으로써 코팅이 이루어지게 된다.

한편 이와 같은 코팅방식은 저온 즉, 실온 이하에서도 수행될 수 있어서, 상술한 금속 위의 코팅뿐 아니라 고분자재료 위에 수산화아파타이트를 코팅하는데도 적용할 수 있다.

상기와 같이 본 발명의 코팅방법에 따라 수산화아파타이트 박막 코팅이 이루어진 재료의 특성을 알아보기 위해 다음과 같은 시험을 수행해 보았다. 시험 대상재는 순수한 수산화아파타이트를 코팅한 것과, 상기한 바와 같이 CaO를 각각 12.5wt% 와 25wt%씩 첨가한 수산화아파타이트를 코팅한 것이다.

먼저 각 케이스별로 베이스 재료인 Ti-6Al-4V와 코팅층간의 밀착력을 측정해본 결과를 도 2에 도시하였다. 도시된 바와 같이 먼저 순수한 수산화아파타이트를 코팅한 경우 약 35MPa정도의 밀착력을 보이고, CaO를 12.5wt% 와 25wt%씩 함유한 수산화아파타이트를 코팅한 경우 그 밀착력이 각각 70MPa과 55MPa정도로 나타나게 된다. 이는 기존에 플라스마 스프레이법을 사용하여 코팅한 경우 밀착력이 6.7±1.5MPa정도로 나타나는 것에 비해, 상당히 증가된 값임을 알 수 있다. 이러한 결과의 원인은 도 3a 및 도 3b의 전자현미경 사진에 비교되는 바와 같이, 전자빔 증착에 의한 코팅층(도 3a)이 플라스마 스프레이법에 의한 것(도 3b)에 비해 더 균일해지고 치밀해졌기 때문으로 판단된다. 따라서 본 발명의 코팅방법에 의하면 수산화아파타이트 코팅층과 베이스 재료와의 밀착력이 더욱 견고해짐을 확인할 수 있었다.

다음으로는 상기 각 경우에 대해 코팅층에 형성된 Ca/P비와, 그에 따른 생리 식염수 내에서의 용해도를 측정해 보았다. 그 결과 도 4 및 도 5에 도시된 바와 같이, 순수 수산화아파타이트를 코팅한 경우는, 수산화아파타이트 증발원 자체의 Ca/P비가 1.626이었고, 코팅 후 코팅층에 나타난 Ca/P비가 1.124였다. 그리고 이를 생리 식염수 내에 8시간 방치해 두었을 때 6000 Å 정도가 용해되었다. 그러나 CaO를 12.5wt%와 25wt%씩 첨가한 수산화아파타이트의 경우는, 증발원 자체의 Ca/P비가 각각 2.149 및 3.316이었고, 코팅 후 코팅층에 나타난 Ca/P비가 1.496과 1.724였다. 그리고 이를 생리 식염수 내에 8시간 담가 두었을 때 용해 정도는 각각 70 Å과 1350 Å 정도로 나타났다. 즉, Ca/P비가 변화됨에 따라 코팅층의 용해속도도 다양하게 변화됨을 확인할 수 있었다. 따라서 본 발명과 같이 수산화아파타이트에 CaO를 첨가한 증발원을 사용하여 코팅함으로써 박막의 Ca/P비 변화가 가능하게 되어, 인체내에서의 용해도를 조절할 수 있게 된다.

발명의 효과

상술한 바와 같이 본 발명의 수산화아파타이트 박막 코팅방법에 따라 제조된 복합체를 사용하게 되면, 코팅층과 베이스 재료간의 밀착력이 증가되고, 또한 Ca/P비를 조절하여 인체내에서 재료의 용해속도를 조절할 수 있다.

본 발명은 상기에 설명되고 도면에 예시된 것에 의해 한정되는 것은 아니며, 다음에 기재되는 청구의 범위 내에서 더 많은 변형 및 변용예가 가능한 것임은 물론이다.

청구항 1

수산화아파타이트에 소정량의 Ca계 화합물을 첨가하는 첨가단계;

전자총 및 이온총이 구비된 챔버내에 상기 수산화아파타이트 및 그 수산화아파타이트가 코팅될 재료를 각각 설치하는 준비단계;

상기 챔버내를 진공화시키는 진공화단계;

상기 이온총으로 상기 재료, 표면에 이온을 주사하여 그 재료 표면총의 산화막을 제거하는 이온총 주사단계; 및,

상기 전자총으로 상기 수산화아파타이트에 전자빔을 주사하여, 그 수산화아파타이트가 증발되면서 상기 재료 표면에 증착되도록 하는 증착단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 수산화아파타이트 박막 코팅방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 재료는 티타늄 합금인 것을 특징으로 하는 수산화아파타이트 박막 코팅방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 재료는 고분자재료인 것을 특징으로 하는 수산화아파타이트 박막 코팅방법.

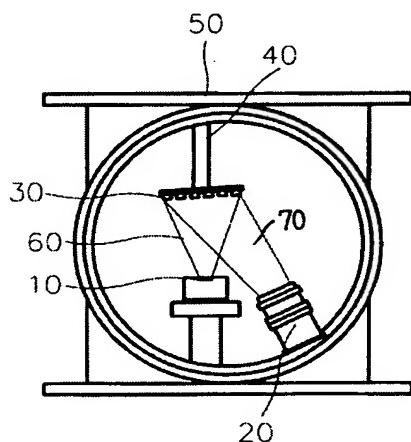
청구항 4

베이스재료 위에 수산화아파타이트 박막이 코팅되어 형성된 복합체에 있어서,

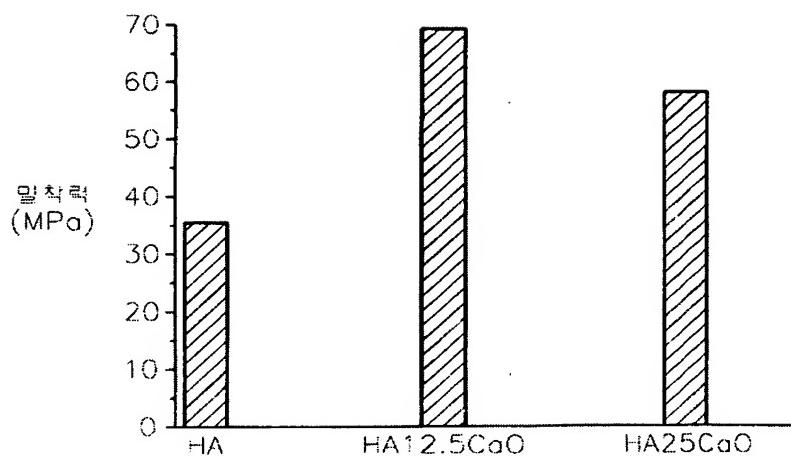
상기 수산화아파타이트 박막에는 소정량의 Ca계 화합물이 첨가되어 이루어진 것을 특징으로 하는 복합체.

도면

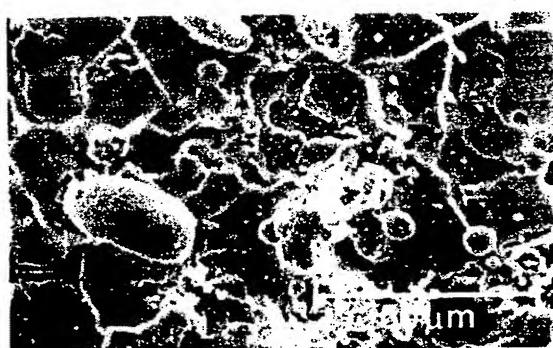
도면1



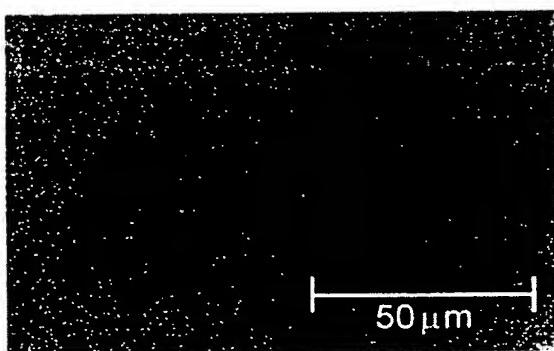
도면2



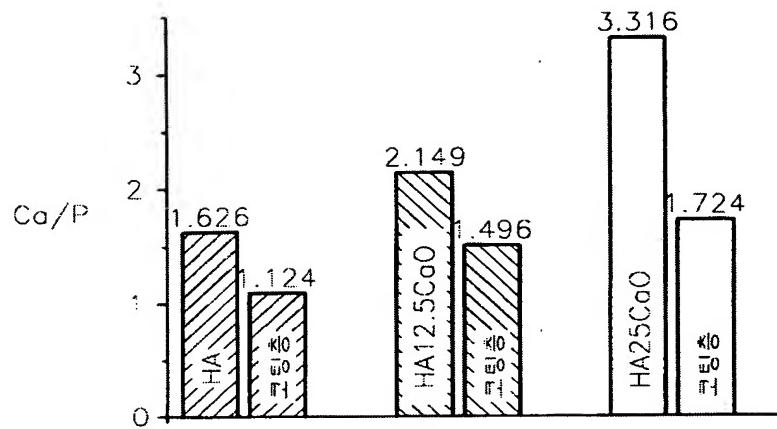
도면3a



도면3b



도면4



도면5

